

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-236808

(43)Date of publication of application : 08.09.1998

(51)Int.Cl.

C01B 31/04

B01J 27/24

H01M 4/02

H01M 4/04

H01M 4/58

H01M 10/40

(21)Application number : 09-331006

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 14.11.1997

(72)Inventor : NISHIDA TATSUYA

ISHII YOSHITO

FUJITA ATSUSHI

YAMADA KAZUO

(30)Priority

Priority number : 08348405 Priority date : 26.12.1996 Priority country : JP

(54) GRAPHITE GRAIN, ITS PRODUCTION, GRAPHITE PASTE USING GRAPHITE GRAIN, NEGATIVE ELECTRODE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY, ITS PRODUCTION AND LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a graphite grain appropriate to a high-capacity lithium secondary battery excellent in quick charge and discharge characteristics, the grain producing method, a graphite paste appropriate to the high-capacity lithium secondary battery excellent in quick charge and discharge characteristics and cycle characteristic and the lithium secondary battery.

SOLUTION: The side of the crystallite of this graphite in the c-axis direction (thickness direction) of the crystal in X-ray wide-angle diffraction is controlled to $\geq 500\text{\AA}$; and that in the facial direction to $\leq 1000\text{\AA}$. Otherwise, the size of the crystallite in the c-axis direction (thickness direction) of the crystal in X-ray wide-angle diffraction is controlled to 100-100,000 \AA . A graphitization catalyst is added by 1-50wt.% to a graphitizable aggregate or a binder graphitizable with graphite and mixed, and the admixture is calcined and then crushed.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 05.03.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 08.03.2005

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision] 2005-05978

BEST AVAILABLE COPY

,of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 07.04.2005

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 10-236808

(43) 公開日 平成10年(1998)9月8日

(51) Int. Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 1 B 31/04

1 0 1

C 0 1 B 31/04 1 0 1 B

B 0 1 J 27/24

B 0 1 J 27/24 M

H 0 1 M 4/02

H 0 1 M 4/02 D

4/04

4/04 A

4/58

4/58

審査請求 未請求 請求項の数 1 1 F D

(全 9 頁)

最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-331006

(22) 出願日 平成9年(1997)11月14日

(31) 優先権主張番号 特願平8-348405

(32) 優先日 平8(1996)12月26日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72) 発明者 西田 達也

茨城県日立市鮎川町三丁目3番1号 日立化成工業株式会社山崎工場内

(72) 発明者 石井 義人

茨城県日立市鮎川町三丁目3番1号 日立化成工業株式会社山崎工場内

(72) 発明者 藤田 淳

茨城県日立市鮎川町三丁目3番1号 日立化成工業株式会社山崎工場内

(74) 代理人 弁理士 若林 邦彦

最終頁に続く

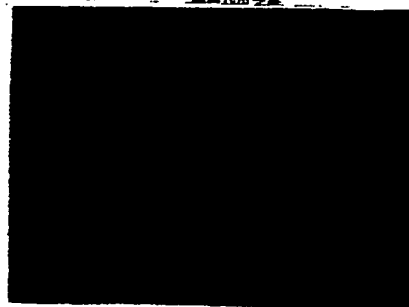
(54) 【発明の名称】 黒鉛粒子及びその製造法、黒鉛粒子を用いた黒鉛ペースト、リチウム二次電池用負極及びその製造法並びにリチウム二次電池

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 高容量で急速充放電特性に優れたリチウム二次電池に好適な黒鉛粒子、この黒鉛粒子の製造法、高容量で急速充放電特性及びサイクル特性に優れた、リチウム二次電池に好適な黒鉛ペースト、高容量で急速充放電特性及びサイクル特性に優れた、リチウム二次電池用負極並びにリチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 黒鉛粒子のX線広角回折における結晶のc軸方向(厚み方向)の結晶子の大きさが500Å以上及び面方向の結晶子の大きさが1000Å以下である黒鉛粒子、黒鉛粒子のX線広角回折における結晶のc軸方向(厚み方向)の結晶子の大きさが800~50Å及び面方向の結晶子の大きさが1000~100000Åである黒鉛粒子、黒鉛化可能な骨材又は黒鉛と黒鉛化可能なバインダに黒鉛化触媒を1~50重量%添加して混合し、焼成した後粉砕することを特徴とする前記黒鉛粒子の製造法。

図面代用写真



(a)



(b)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 黒鉛粒子のX線広角回折における結晶のc軸方向（厚み方向）の結晶子の大きさが500Å以上及び面方向の結晶子の大きさが1000Å以下である黒鉛粒子。

【請求項2】 黒鉛粒子のX線広角回折における結晶のc軸方向（厚み方向）の結晶子の大きさが1000～100000Å及び面方向の結晶子の大きさが800～500Åである黒鉛粒子。

【請求項3】 黒鉛粒子のX線広角回折における結晶の層間距離が3.38Å以下である請求項1又は2記載の黒鉛粒子。

【請求項4】 黒鉛粒子が扁平状の粒子を複数配向面が非平行となるように集合又は結合させてなる請求項1、2又は3記載の黒鉛粒子。

【請求項5】 黒鉛粒子のアスペクト比が5以下である請求項1、2、3又は4記載の黒鉛粒子。

【請求項6】 黒鉛化可能な骨材又は黒鉛と黒鉛化可能なバインダに黒鉛化触媒を1～50重量%添加して混合し、焼成した後粉碎することを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の黒鉛粒子の製造法。

【請求項7】 黒鉛化触媒が、鉄、ニッケル、チタン、ケイ素、硼素、これらの炭化物、窒化物のいずれかである請求項6記載の黒鉛粒子の製造法。

【請求項8】 黒鉛化触媒の平均粒径が150μm以下である請求項6又は7記載の黒鉛粒子の製造法。

【請求項9】 請求項1～5記載の黒鉛粒子若しくは請求項6～8の方法で製造された黒鉛粒子のいずれかに有機系結着剤及び溶剤を添加し、混合してなる黒鉛ペースト。

【請求項10】 請求項9記載の黒鉛ペーストを集電体に塗布、一体化してなるリチウム二次電池用負極。

【請求項11】 請求項10に記載のリチウム二次電池用負極と正極とを有してなるリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規な黒鉛粒子及びその製造法、黒鉛粒子を用いた黒鉛ペースト、リチウム二次電池用負極及びその製造法並びにリチウム二次電池に関する。さらに詳しくは、ポータブル機器、電気自動車、電力貯蔵等に用いるのに好適な、急速充放電特性、サイクル特性等に優れたリチウム二次電池とそれを得るための黒鉛粒子及びその製造法、黒鉛粒子を用いた黒鉛ペースト、リチウム二次電池用負極並びにリチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】従来の黒鉛粒子としては、例えば天然黒鉛粒子、コークスを黒鉛化した人造黒鉛粒子、有機系高分子材料、ピッチ等を黒鉛化した人造黒鉛粒子、これらを粉碎した黒鉛粒子などがある。これらの黒鉛粒子は、

有機系結着剤及び有機溶剤と混合して黒鉛ペーストとし、この黒鉛ペーストを銅箔の表面に塗布し、溶剤を乾燥させてリチウム二次電池用負極として使用されている。例えば、特公昭62-23433号公報に示されるように、負極に黒鉛を使用することでリチウムのデンドライトによる内部短絡の問題を解消し、サイクル特性の改良を図っている。

【0003】しかしながら、黒鉛結晶が発達している天然黒鉛粒子及びコークスを黒鉛化した人造黒鉛粒子は、c軸方向の結晶の層間の結合力が、結晶の面方向の結合に比べて弱いため、粉碎により黒鉛層間の結合が切れ、アスペクト比が大きい、いわゆる鱗状の黒鉛粒子となる。この鱗状の黒鉛粒子は、アスペクト比が大きいために、バインダと混練して集電体に塗布して電極を作製したときに、鱗状の黒鉛粒子が集電体の面方向に配向し、その結果、黒鉛結晶へのリチウムの吸蔵・放出の繰り返しによって発生するc軸方向の歪みにより電極内部の破壊が生じ、サイクル特性が低下する問題があるばかりでなく、急速充放電特性が悪くなる傾向にある。

【0004】また、従来のような面方向の結晶子の大きさが大きい黒鉛粒子は、リチウムの吸蔵・放出に時間を要する。さらに、従来のようなアスペクト比が大きい鱗状の黒鉛粒子は、比表面積が大きいため場合によっては得られるリチウム二次電池の第一サイクル目の不可逆容量が大きいためだけでなく、集電体との密着性が悪く、多くのバインダが必要となる問題点がある。集電体との密着性が悪いと、集電効果が低下し、放電容量、急速充放電特性、サイクル特性等が低下する問題がある。そこで、リチウム二次電池の急速充放電特性及びサイクル特性又は第一サイクル目の不可逆容量が小さく、サイクル特性若しくは第一サイクル目の不可逆容量が小さく、急速充放電特性及びサイクル特性が向上できる黒鉛粒子が要求されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】請求項1、2及び3に記載の発明は、高容量で急速充放電特性に優れたリチウム二次電池に好適な黒鉛粒子を提供するものである。請求項4及び5に記載の発明は、高容量で急速充放電特性及びサイクル特性に優れたリチウム二次電池に好適な黒鉛粒子を提供するものである。請求項6、7及び8記載の発明は、高容量で急速充放電特性に優れた、リチウム二次電池に好適な黒鉛粒子の製造法を提供するものである。請求項9記載の発明は、高容量で急速充放電特性及びサイクル特性に優れた、リチウム二次電池に好適な黒鉛ペーストを提供するものである。請求項10記載の発明は、高容量で急速充放電特性及びサイクル特性に優れた、リチウム二次電池を提供するものである。

【0006】

【発明を解決するための手段】本発明は、黒鉛粒子のX線広角回折における結晶のc軸方向（厚み方向）の結晶子の大きさが500Å以上及び面方向の結晶子の大きさが1000Å以下である黒鉛粒子に関する。また本発明は、黒鉛粒子のX線広角回折における結晶のc軸方向（厚み方向）の結晶子の大きさが1000~10000Å及び面方向の結晶子の大きさが800~50Åである黒鉛粒子に関する。また本発明は、前記黒鉛粒子のX線広角回折における結晶の層間距離が3.38Å以下である黒鉛粒子に関する。また本発明は、前記黒鉛粒子が扁平状の粒子を複数配向面が非平行となるように集合又は結合させてなる黒鉛粒子に関する。また本発明は、前記黒鉛粒子のアスペクト比が5以下である黒鉛粒子に関する。

【0007】また本発明は、黒鉛化可能な骨材又は黒鉛と黒鉛化可能なバインダーに黒鉛化触媒を1~50重量%添加して混合し、焼成した後粉砕することを特徴とする前記黒鉛粒子の製造法に関する。また本発明は、前記黒鉛化触媒が、鉄、ニッケル、チタン、ケイ素、硼素、これらの炭化物、窒化物のいずれかである黒鉛粒子の製造法に関する。また本発明は、前記黒鉛化触媒の平均粒径が150μm以下である黒鉛粒子の製造法に関する。また本発明は、前記黒鉛粒子若しくは前記の方法で製造された黒鉛粒子のいずれかに有機系結着剤及び溶剤を添加し、混合してなる黒鉛ペーストに関する。また本発明は、前記の黒鉛ペーストを集電体に塗布、一体化してなるリチウム二次電池用負極に関する。さらに本発明は、前記リチウム二次電池用負極と正極とを有してなるリチウム二次電池に関する。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明の黒鉛粒子は、黒鉛粒子のX線広角回折における結晶のc軸方向の結晶子の大きさ $L_c(002)$ が500Å以上、面方向の結晶子の大きさ $L_a(110)$ は1000Å以下のものである。該黒鉛粒子を負極に使用すると、得られるリチウム二次電池の急速充放電特性及びサイクル特性を向上させることができる。結晶のc軸方向の結晶子の大きさ $L_c(002)$ は、好ましくは1000~100000Åの範囲

（但しX線広角回折による $L_c(002)$ は3000Å以上は明確に測定することは困難である）とされる。また、結晶の面方向の結晶子の大きさ $L_a(110)$ は好ましくは800~50Åの範囲とされる。c軸方向の結晶子の大きさ $L_c(002)$ が500Å未満であるか又は面方向の結晶子の大きさ $L_a(110)$ が1000Åを超えると、放電容量が小さくなるという問題点がある。また、この黒鉛粒子において、黒鉛粒子のX線広角回折における結晶の層間距離 $d(002)$ は3.38Å以下が好ましく、3.37~3.35Åの範囲がより好ましい。結晶の層間距離 $d(002)$ が3.38Åを超

えると放電容量が小さくなる傾向がある。

【0009】また、本発明の黒鉛粒子は、扁平状の粒子を複数、配向面が非平行となるように集合又は結合させたものが好ましい。本発明において、扁平状の粒子とは、長軸と短軸を有する形状の粒子のことであり、完全な球状でないものをいう。例えば鱗状、鱗片状、一部の塊状等の形状のものがこれに含まれる。黒鉛粒子において、複数の扁平状の粒子の配向面が非平行とは、それぞれの粒子の形状において有する扁平した面、換言すれば最も平らに近い面を配向面として、複数の扁平状の粒子がそれぞれの配向面を一定の方向にそろえることなく集合している状態をいう。

【0010】この黒鉛粒子において扁平状の粒子は集合又は結合しているが、結合とは互いの粒子が、タール、ピッチ等のバインダーを炭素化した炭素質を介して、化学的に結合している状態をいい、集合とは互いの粒子が化学的に結合してはいるが、その形状等に起因して、その集合体としての形状を保っている状態をいう。機械的な強度の面から、結合しているものが好ましい。1つの黒鉛粒子において、扁平状の粒子の集合又は結合する数としては、3個以上であることが好ましい。個々の扁平状の粒子の大きさとしては、粒径で1~100μmであることが好ましく、これらが集合又は結合した黒鉛粒子の平均粒径の2/3以下であることが好ましい。

【0011】該黒鉛粒子を負極に使用すると、集電体上に黒鉛粒子が配向し難く、負極黒鉛にリチウムを吸蔵・放出し易くなるため、得られるリチウム二次電池の急速充放電特性及びサイクル特性を向上させることができる。なお、図1に本発明で用いる黒鉛粒子の一例の粒子構造の走査型電子顕微鏡写真を示す。図1において、

(a)は本発明になる黒鉛粒子の外表面の走査型電子顕微鏡写真、(b)は黒鉛粒子の断面の走査型電子顕微鏡写真である。(a)においては、細かな鱗片状の黒鉛粒子が数多く、それらの粒子の配向面を非平行にして結合し、黒鉛粒子を形成している様子が観察できる。

【0012】またアスペクト比が5以下である黒鉛粒子は、集電体上で粒子が配向し難い傾向があり、上記と同様にリチウムを吸蔵・放出し易くなるので好ましい。アスペクト比は1.2~5であることがより好ましい。アスペクト比が1.2未満では、粒子間の接触面積が減ることにより、導電性が低下する傾向にある。同様の理由で、さらに好ましい範囲の下限は1.3以上である。また、さらに好ましい範囲の上限は、3以下であり、アスペクト比がこれより大きくなると、急速充放電特性が低下し易くなる傾向がある。従って、特に好ましいアスペクト比は1.3~3である。

【0013】なお、アスペクト比は、黒鉛粒子の長軸方向の長さをA、短軸方向の長さをBとしたとき、 A/B で表される。本発明におけるアスペクト比は、顕微鏡で黒鉛粒子を拡大し、任意に100個の黒鉛粒子を選択

し、 A/B を測定し、その平均値をとったものである。また、アスペクト比が5以下である黒鉛粒子の構造としては、より小さい黒鉛粒子の集合体又は結合体であることが好ましく、前記の、扁平状の粒子を複数、配向面が非平行となるように集合又は結合させた黒鉛粒子を用いることがより好ましい。

【0014】本発明の黒鉛粒子の製造法に特に制限はないが、黒鉛化可能な骨材又は黒鉛と黒鉛化可能なバインダに黒鉛化触媒を1～50重量%添加して混合し、焼成した後粉碎することによりまず黒鉛粒子を得ることが好ましい。ついで、該黒鉛粒子に有機系結着剤及び溶剤を添加して混合し、粘度を調整した後、該混合物を集電体に塗布し、乾燥して溶剤を除去した後、加圧して一体化してリチウム二次電池用負極とすることができる。

【0015】黒鉛化可能な骨材としては、例えば、コークス粉末、樹脂の炭化物等が使用できるが、黒鉛化できる粉末材料であれば特に制限はない。中でも、ニードルコークス等の黒鉛化しやすいコークス粉末が好ましい。また黒鉛としては、例えば天然黒鉛粉末、人造黒鉛粉末等が使用できるが粉末状であれば特に制限はない。黒鉛化可能な骨材又は黒鉛の粒径は、本発明で作製する黒鉛粒子の粒径より小さいことが好ましい。

【0016】さらに黒鉛化触媒としては、例えば鉄、ニッケル、チタン、ケイ素、硼素等の金属、これらの炭化物、酸化物などの黒鉛化触媒が使用できる。これらの中で、ケイ素または硼素の炭化物または酸化物が好ましい。これらの黒鉛化触媒の添加量は、得られる黒鉛粒子に対して好ましくは1～50重量%、より好ましくは5～40重量%の範囲、さらに好ましくは5～30重量%の範囲とされ、1重量%未満であると黒鉛粒子のアスペクト比及び比表面積が大きくなり黒鉛の結晶の発達が悪くなる傾向にあり、一方50重量%を超えると均一に混合することが困難で作業性が悪くなる傾向にある。

【0017】また黒鉛化触媒の平均粒径は150 μm 以下であることが好ましく、100 μm 以下であることがより好ましく、50 μm 以下であることがさらに好ましい。平均粒径が150 μm を超えるものを使用すると黒鉛粒子間の空隙が大きくなり、粒子が脆弱化するため、粉碎の際に空隙を破壊して微細化され易くなり、急速充放電性に劣る傾向にある。

【0018】バインダとしては、例えば、タール、ピッチの他、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂等の有機系材料が好ましい。バインダの配合量は、扁平状の黒鉛化可能な骨材又は黒鉛に対し、5～80重量%添加することが好ましく、10～80重量%添加することがより好ましく、15～80重量%添加することがさらに好ましい。バインダの量が多すぎたり少なすぎると、作製する黒鉛粒子のアスペクト比及び比表面積が大きくなり易いという傾向がある。黒鉛化可能な骨材又は黒鉛とバインダの混合方法は、特に制限はなく、ニーダー等を用いて行わ

れるが、バインダの軟化点以上の温度で混合することが好ましい。具体的にはバインダがピッチ、タール等の際には、50～300℃が好ましく、熱硬化性樹脂の場合には、20～100℃が好ましい。

【0019】次に上記の混合物を焼成し、黒鉛化処理を行う。なお、この処理の前に上記混合物を所定形状に成形しても良い。さらに、成形後、黒鉛化前に粉碎し、粒径を調整した後、黒鉛化を行っても良い。焼成は前記混合物が酸化し難い条件で焼成することが好ましく、例えば窒素雰囲気中、アルゴンガス雰囲気中、真空中で焼成する方法が挙げられる。黒鉛化の温度は、2000℃以上が好ましく、2500℃以上であることがより好ましく、2800℃～3200℃であることがさらに好ましい。黒鉛化の温度が低いと、黒鉛の結晶の発達が悪く、放電容量が低くなる傾向があると共に添加した黒鉛化触媒が作製する黒鉛粒子に残存し易くなる傾向がある。黒鉛化触媒が、作製する黒鉛粒子中に残存すると、放電容量が低下する。黒鉛化の温度が高すぎると、黒鉛が昇華することがある。

【0020】次に、得られた黒鉛化物を粉碎することが好ましい。黒鉛化物の粉碎方法は、特に制限はないが、例えばジェットミル、振動ミル、ピンミル、ハンマーミル等の既知の方法をとることができる。粉碎後の粒径は、平均粒径が1～100 μm が好ましく、10～50 μm であることがより好ましい。平均粒径が大きくなりすぎる場合は作製する電極の表面に凹凸ができ易くなる傾向がある。なお、本発明において平均粒径は、レーザー回折粒度分布計により測定することができる。

【0021】以上に示す工程を経ることにより、本発明の黒鉛粒子を得ることができる。得られた前記黒鉛粒子は、有機系結着剤及び溶剤を含む材料を混合して、シート状、ペレット状等の形状に成形される。有機系結着剤としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンプロピレンターポリマー、ブタジエンゴム、スチレンブタジエンゴム、ブチルゴム、イオン伝導率の大きな高分子化合物等が使用できる。本発明においてイオン伝導率の大きな高分子化合物としては、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレンオキサイド、ポリエピクロルヒドリン、ポリフォスファゼン、ポリアクリロニトリル等が使用できる。これらの中では、イオン伝導率の大きな高分子化合物が好ましく、ポリフッ化ビニリデンが特に好ましい。

【0022】黒鉛粒子と有機系結着剤との混合比率は、黒鉛粒子100重量部に対して、有機系結着剤を3～10重量部用いることが好ましい。溶剤としては特に制限はなく、*N*-メチル2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、イソプロパノール等が用いられる。溶剤の量に特に制限はなく、所望の粘度に調整できればよいが、混合物に対して、30～70重量%用いられることが好ましい。

【0023】集電体としては、例えばニッケル、銅等の箔、メッシュなどの金属集電体が使用できる。なお一体化は、例えばロール、プレス等の成形法で行うことができ、またこれらを組み合わせて一体化してもよい。このようにして得られた負極はリチウムイオン二次電池やリチウムポリマ二次電池等の二次電池の負極として用いられる。例えば、リチウムイオン二次電池においては、セパレータを介して正極を対向して配置し、かつ電解液を注入する。本発明によれば、従来の炭素材料を負極に使用したリチウム二次電池と比較して、急速充放電特性及びサイクル特性に優れ、かつ不可逆容量が小さいリチウム二次電池を作製することができる。

【0024】本発明におけるリチウム二次電池の正極に用いられる材料については特に制限はなく、 LiNiO_2 、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 等を単独又は混合して使用することができる。電解液としては、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiSO_3CF_3 等のリチウム塩を例えばエチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメトキシエタン、ジメチルカーボネート、テトラヒドロフラン、プロピレンカーボネート等の非水系溶剤、ポリフッ化ビニリデン等の高分子固体電解質に溶解又は含有させたいわゆる有機電解液を使用することができる。

【0025】液体の電解液を使用する場合に用いられるセパレータとしては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンを主成分とした不織布、クロス、微孔フィルム又はこれらを組み合わせたものを使用することができる。なお、図2に円筒型リチウム二次電池の一例の一部断面正面図を示す。図2に示す円筒型リチウム二次電池は、薄板状に加工された正極1と、同様に加工された負極2が、ポリエチレン製微孔膜等のセパレータ3を介して重ね合わせたものを捲回し、これを金属製の電池缶7に挿入し、密閉化されている。正極1は正極タブ4を介して正極蓋6に接合され、負極2は負極タブ5を介して電池底部へ接合されている。正極蓋6はガスケット8にて電池缶7へ固定されている。

【0026】

【実施例】以下、本発明の実施例を図面を引用し説明する。

実施例1

(1) 黒鉛粒子の調整

平均粒径が $10\mu\text{m}$ のコークス粉末50重量部、タールピッチ20重量部、平均粒径が $65\mu\text{m}$ の酸化鉄12重量部及びコールタール18重量部を混合し、 200°C で1時間攪拌した。次いで、窒素雰囲気中で 800°C で焼成し、さらに 2800°C で焼成したのち粉砕し、平均粒径が $20\mu\text{m}$ の黒鉛粒子を得た。得られた黒鉛粒子の走査型電子顕微鏡写真(SEM写真)によれば、この黒鉛粒子は、扁平状の粒子が複数配向面が非平行となるように集合又は結合した構造をしていた。得られた黒鉛粒子

を100個任意に選び出し、アスペクト比の平均値を測定した結果、1.7であった。また得られた黒鉛粒子のX線広角回折による結晶の層間距離 $d(002)$ は 3.360\AA 、面方向の結晶子の大きさ $L_a(110)$ は 720\AA 及びc軸方向の結晶子の大きさ $L_c(002)$ は 1800\AA であった。

【0027】(2) リチウム二次電池の作製

図2に示すリチウム二次電池は以下のようにして作製した。正極活物質として LiCoO_2 を88重量%、導電剤として平均粒径が $1\mu\text{m}$ の鱗片状天然黒鉛を7重量%及び結着剤としてポリフッ化ビニリデン(PVDF)を5重量%添加して、これにN-メチル-2-ピロリドンを加え混合して正極合剤のペーストを調整した。同様に負極活物質として(1)で得た黒鉛粉末90重量%及び結着剤としてPVDFを10重量%添加して、これにN-メチル-2-ピロリドンを加え混合して負極合剤のペーストを得た。

【0028】次に正極合剤のペーストを厚みが $25\mu\text{m}$ のアルミニウム箔の両面に塗布し、その後 120°C で1時間真空乾燥した。真空乾燥後、ローラープレスによって電極を加圧成形して厚みを $190\mu\text{m}$ とした。単位面積当りの正極合剤塗布量は $49\text{mg}/\text{cm}^2$ であり、幅が 40mm で長さが 285mm の大きさに切り出して正極1を作製した。但し、正極1の両端の長さ 10mm の部分は正極合剤が塗布されておらずアルミニウム箔が露出しており、この一方に正極タブ4を超音波接合によって圧着している。

【0029】一方、負極合剤のペーストを厚みが $10\mu\text{m}$ の銅箔の両面に塗布し、その後 120°C で1時間真空乾燥した。真空乾燥後、ローラープレスによって電極を加圧成形して厚みを $175\mu\text{m}$ とした。単位面積当りの負極合剤塗布量は $20\text{mg}/\text{cm}^2$ であり、幅が 40mm で長さが 290mm の大きさに切り出して負極2を作製した。これを正極1と同様に、負極2の両端の長さ 10mm の部分は負極合剤が塗布されておらず銅箔が露出しており、この一方に負極タブ5を超音波接合によって圧着した。

【0030】セパレータ3は、厚みが $25\mu\text{m}$ で幅が 44mm のポリエチレン製の微孔膜を用いた。次いで図2に示すように正極1、セパレータ3、負極2及びセパレータ3の順で重ね合わせ、これを捲回して電極群とした。これを単三サイズの電池缶7に挿入して、負極タブ5を缶底溶接し、正極蓋6をかしめるための絞り部を設けた。この後体積比で1:1のエチレンカーボネートとジメチルカーボネートの混合溶媒に六フッ化リン酸リチウムを1モル/リットル溶解させた電解液(図示せず)を電池缶7に注入した後、正極タブ4を正極蓋6に溶接した後、正極蓋6をかしめてリチウム二次電池を得た。得られたリチウム二次電池を用いて、充放電電流 300mA 、充電終止電圧を 4.15V 及び放電終止電圧 2.8V で充放電を繰り返した。また、充放電電流を 300mA

Aから600mAの範囲で変化させ、急速充放電も行った。このときの1サイクル目の黒鉛粒子の単位重量当たりの放電容量及び100サイクル目の黒鉛粒子の単位重量当たりの放電容量の維持率を測定した。その結果を表1に示す。

【0031】実施例2

平均粒径が10 μ mのコークス粉末55重量部、タールピッチ22重量部、平均粒径が25 μ mの窒化硼素8重量部及びコールタール15重量部を混合し、200℃で1時間攪拌した。次いで、窒素雰囲気中で800℃で焼成し、さらに2800℃で焼成したのち粉碎し、平均粒径が20 μ mの黒鉛粒子を得た。得られた黒鉛粒子の走査型電子顕微鏡写真（SEM写真）によれば、この黒鉛粒子は、扁平状の粒子が複数配向面が非平行となるように集合又は結合した構造をしていた。得られた黒鉛粒子を100個任意に選び出し、アスペクト比の平均値を測定した結果、1.5であった。また得られた黒鉛粒子のX線広角回折による結晶の層間距離d（002）は3.363Å、面方向の結晶子の大きさL_a（110）は560Å及びc軸方向の結晶子の大きさL_c（002）は1760Åであった。得られた黒鉛粒子を実施例1と同様の工程を経てリチウム二次電池を作製し、実施例1と同様の電池特性試験を行った。その結果を表1に示す。

【0032】比較例1

平均粒径が15 μ mのコークス粉末57重量部、タールピッチ23重量部及びコールタール20重量部を混合し、200℃で1時間攪拌した。次いで、窒素雰囲気中で800℃で焼成し、さらに窒素雰囲気中で2600℃で焼成したのち粉碎し、平均粒径が20 μ mの黒鉛粒子*

*を得た。得られた黒鉛粒子の走査型電子顕微鏡写真（SEM写真）によれば、この黒鉛粒子は、扁平状の粒子が複数、配向面が非平行となるように集合又は結合した構造をしていた。得られた黒鉛粒子を100個任意に選び出し、アスペクト比の平均値を測定した結果、2.0であった。また得られた黒鉛粒子のX線広角回折による結晶の層間距離d（002）は3.390Å、面方向の結晶子の大きさL_a（110）は460Å及びc軸方向の結晶子の大きさL_c（002）は300Åであった。得られた黒鉛粒子を比較例1と同様の工程を経てリチウム二次電池を作製し、実施例1と同様の電池特性試験を行った。その結果を表1に示す。

【0033】比較例2

焼成を3000℃で行った以外は、比較例1と同様の工程を経て、平均粒径が20 μ mの黒鉛粒子を得た。得られた黒鉛粒子の走査型電子顕微鏡写真（SEM写真）によれば、この黒鉛粒子は、扁平状の粒子が複数配向面が非平行となるように集合又は結合した構造をしていた。得られた黒鉛粒子を100個任意に選び出し、アスペクト比の平均値を測定した結果、2.2であった。また得られた黒鉛粒子のX線広角回折による結晶の層間距離d（002）は3.357Å、面方向の結晶子の大きさL_a（110）は1730Å及びc軸方向の結晶子の大きさL_c（002）は2050Åであった。得られた黒鉛粒子を実施例1と同様の工程を経てリチウム二次電池を作製し、実施例1と同様の電池特性試験を行った。その結果を表1に示す。

【0034】

【表1】

表 1

項 目		実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
充放電電圧 300 (mA)	放 電 容 量(mAh)	722	688	467	730
	100サイクル目の放電 容量維持率 (%)	81	80	70	78
充放電電圧 600 (mA)	放 電 容 量(mAh)	688	669	359	380
	100サイクル目の放電 容量維持率 (%)	79	78	64	66

【0035】表1に示されるように、本発明の黒鉛粒子を用いたリチウム二次電池は、充放電電流が300mAにおける放電容量において高容量であることが示され、また充放電電流を600mAに上げてても放電容量は90%以上維持し、急速充放電特性に優れることが明らかである。

【0036】

【発明の効果】請求項1、2及び3に記載の黒鉛粒子は、高容量で急速充放電特性に優れたリチウム二次電池に好適である。請求項4及び5に記載の黒鉛粒子は、高容量で急速充放電特性及びサイクル特性に優れたリチウム二次電池に好適である。請求項6、7及び8記載の製造法によれば、高容量で急速充放電特性に優れた、リチウム二次電池に好適な黒鉛粒子が得られる。請求項9記

載の黒鉛ペーストは、高容量で急速充放電特性及びサイクル特性に優れた、リチウム二次電池に好適なものである。請求項 10 記載の発明リチウム二次電池用負極は、高容量で急速充放電特性及びサイクル特性に優れたものである。請求項 11 記載のリチウム二次電池は、高容量で急速充放電特性及びサイクル特性に優れたものである。

【図面の簡単な説明】

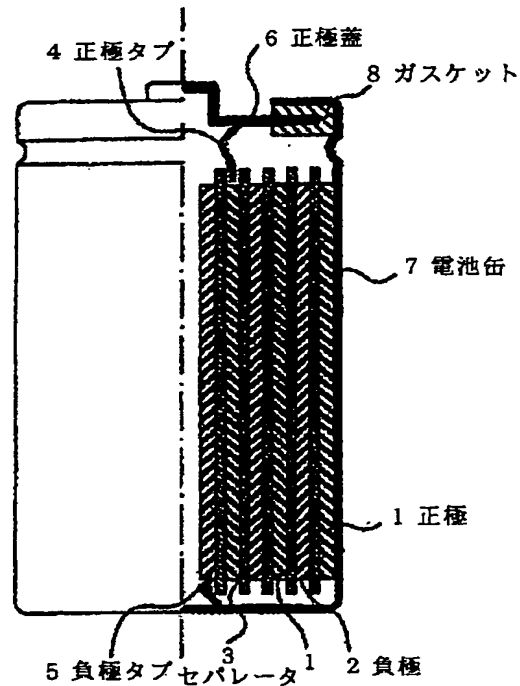
【図 1】本発明に用いる黒鉛粒子の走査型電子顕微鏡写真であり、(a) は粒子の外表面の写真、(b) は粒子の断面の写真である。

【図 2】円筒型リチウム二次電池の一部断面正面図である。

【符号の説明】

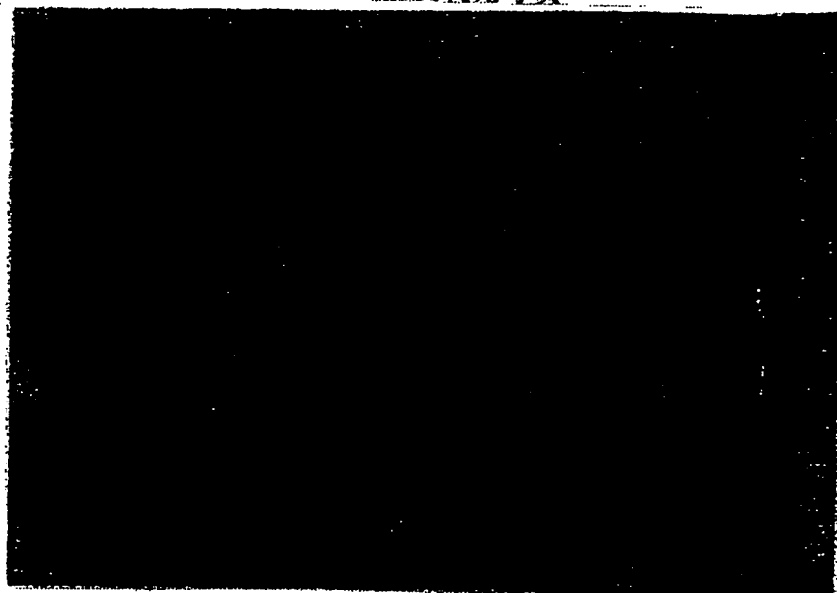
- 1 正極
- 2 負極
- 3 セパレータ
- 4 正極タブ
- 5 負極タブ
- 6 正極蓋
- 7 電池缶
- 8 ガasket

【図 2】

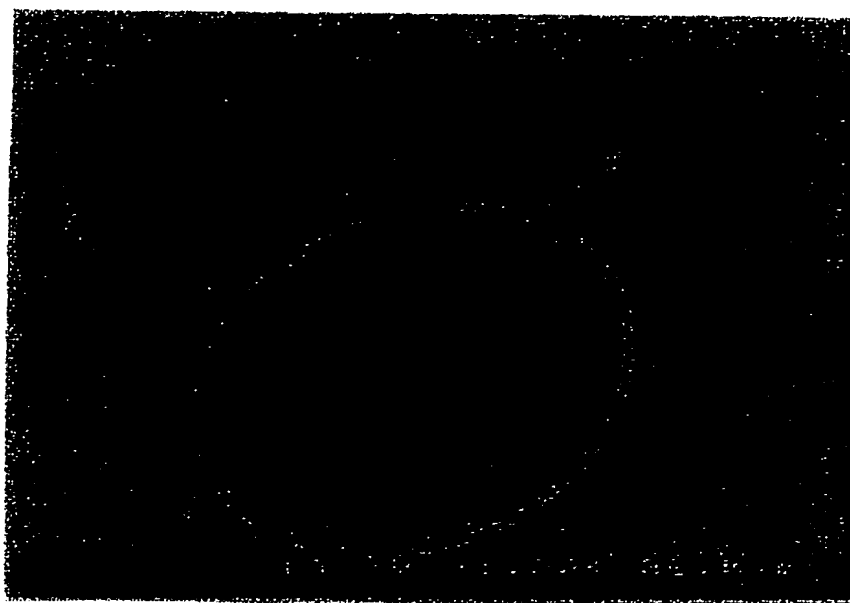


【図 1】

図面代用写真



(a)



(b)

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶

H01M 10/40

識別記号

F I

H01M 10/40

Z

(72)発明者 山田 和夫
茨城県日立市鮎川町三丁目 3 番 1 号 日立
化成工業株式会社山崎工場内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☒ ~~FADED~~ TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.